

А.А. ФЕДОРЕНКО, асс., ТНУ, Симферополь

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Исследована кинетика катодного процесса при электролизе растворов серной кислоты, содержащих титанилсульфат. Рассмотрен эстафетный механизм восстановления ионов водорода на ниобиевом катоде в условиях высокой степени заполнения поверхности катода адсорбированным водородом.

Ключевые слова: ниобий, перенапряжение, эстафетный механизм; титана(III) сульфат.

Введение. В настоящее время повышенный интерес возникает к разработкам методов получения активных восстановителей для сернокислотных производств пигментного диоксида титана, а также при переработке сульфидных руд, содержащих мышьяк и сурьму. На указанных производствах применяются в качестве восстановителей стальной лом, порошок алюминия, цинк или соединения олова (II). Однако, применение химических процессов восстановления ионов $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$; $\text{As}^{5+} \rightarrow \text{As}^{3+}$; $\text{Sb}^{5+} \rightarrow \text{Sb}^{3+}$ существенно сказывается на себестоимости готовой продукции из-за малой эффективности восстановителей (КПД ~ 60 %), усложнений технологических процессов и активного износа оборудования производства.

Альтернативным способом химическому восстановлению является электрохимический, примененный в 1969 г. д.х.н. Горощенко Я.Г. с коллегами [1], при обработке технологических растворов на Сумском химкомбинате. Основной задачей научной работы являлась разработка электрохимического оборудования и определение эффективности применения электрохимического восстановления сульфатных растворов, полученных путем разложения ильменита серной кислотой. В результате исследований установлено, что электрохимическое восстановление технологических растворов следует проводить при плотности тока $4,0 \text{ А/дм}^2$ и напряжении 4,6 В. (катод и анод – свинец, обладающий высоким перенапряжением по водороду) с выходом по току для титана Ti^{3+} 52 % и Fe^{2+} – 73 %.

Второй способ – синтез титана (III) сульфата предложен коллективом Иоффе В.А. [2], где в качестве катода использована металлическая ртуть, об-

© А.О. Федоренко, 2013

ладающая высоким перенапряжением выделения по водороду.

При синтезе восстановителя титана (III) сульфата использовано химическое растворение металлического титана или его диоксида с последующим электрохимическим восстановлением, а в качестве электродов применяется платина [3].

Цель исследования, постановка задачи. В данное время выполнение восстановления ионов Fe^{3+} , Ti^{4+} и др., а также и синтеза Ti^{3+} с применением токсичных и дорогих электродных материалов является неприемлемым, следовательно, возникла задача выявления материалов электродов из доступных сплавов и оксидов, устойчивых в растворах серной кислоты. Материалы должны обеспечивать низкие потенциалы перенапряжения по водороду и кислороду по отношению к свинцовым и ртутным электродам. Кроме того, необходимо выявить механизм восстановления водорода в кислых растворах, с передачей электронов от катода к водороду и ионам-акцепторам, в частности титанил сульфату и др.

Методика исследований. Материалы для катода и анода должны соответствовать следующим требованиям: стойкость в растворах серной кислоты (10...30 %) при температурах 60 – 70 °С, работоспособность при плотности тока электролиза не менее 5,0 А/дм². Для исследований по выбору материала катода рассматривались: свинец (ССу2, пластина), сталь (12Х1810Т, сетка), латунь (Л63, сетка), сталь (АISI-304, сетка), ниобий НБР-0 (пластина), титан (ВТ1); для анода: (тефлон-углерод), углеродная ткань Хортица, сталь (АISI-304, сетка) с покрытием MnO_2 , свинец (ССу2, пластина).

Вольтамперные исследования кинетики катодного процесса проводились в 1,0 моль/дм³ H_2SO_4 при температуре 15, 25 и 50 °С на потенциостате ПИ-50-1.1. Потенциалы замерялись относительно ртутно-сульфатного электрода сравнения и пересчитаны по нормальному водородному электроду.

Промышленные условия электролиза отрабатывались путем использования двух модельных растворов. Раствор № 1 – 10 % H_2SO_4 (марка "техническая"), удельная электропроводность раствора составила 52,0 см/м, рН = 0,72, показатель преломления $n^{25} = 1,342$, $d_4^{25} = 1,0657$ г/см³. Растворов № 2 состоял из 47,63 г/дм³ TiOSO_4 , растворенного в 10 % H_2SO_4 , удельная электропроводность электролита равна 51,6 См/м, рН = 0,87, $n^{25} = 1,349$, $d_4^{25} = 1,0979$ г/см³. Модельные растворы подвергались электролизу с использованием источника питания Б5-47 при плотности тока 3,5 А/дм². Температура варьировалась в интервале 25,0 – 60,0 °С.

Интенсификация процессов электролиза выполнена за счет действия постоянных внешних магнитных полей, направленных перпендикулярно движению заряженных частиц электролита. В работе использованы электромагниты и постоянные магниты состава NdFeB. Установлено, что лучшие показатели достигнуты в электролизерах с постоянными магнитами, так как в процессе работы соленоид нагревается, и температура электролита непрерывно изменяется. С целью упорядочения магнитных полей, в электролизерах применены магнитомягкие материалы АРМКО-железо и пермаллой [4]. Концевые элементы магнитного устройства имеют грибовидную форму. На перпендикулярное движение точечного заряда действует сила Лоренца [5], не влияющая на величину скорости и кинетическую энергию заряда, она лишь искривляет его траекторию. В данном случае происходит активное перемешивание электролита в диффузионном слое катода.

Результаты исследований и их обсуждение. Исследования перенапряжения выделения водорода на выбранных катодных материалах позволили их разделить на две группы. К первой группе (рис. 1) отнесены: титан (BT1), латунь (Л63), легированная сталь (AISI-304). Ко второй группе (рис. 2) отнесен ниобий (НБР-0).

Приведенные на рис. 1 линейные зависимости перенапряжения выделения водорода от логарифма плотности тока указывают на электрохимический механизм лимитирования процесса выделения водорода. Самая высокая скорость процесса достигнута при использовании титана.

Ниобий, как металл обладающий повышенной адсорбцией водорода, рассмотрен отдельно. При этом, перенапряжение выделения водорода в зависимости от степени насыщения водородом поверхности ниобия изменяет закономерную функциональную характеристику. Ниобий, с поверхностью насыщенной водородом при электролизе, имеет самое низкое перенапряжение выделения водорода. Для объяснения такой зависимости были получены циклические вольтамперные зависимости для чистого ниобия и ниобия, поверхность которого насыщена водородом (рис. 3). Обратный ход циклической зависимости протекает с более высокими скоростями, чем прямой ход. Если непосредственно перед исследованием провести насыщение водородом ниобия, вид циклической зависимости несколько меняется, рис. 3. Это можно объяснить участием в реакции выделения водорода на обратной ветви циклической зависимости адсорбированного водорода, энергия связи которого с поверхностью ниобия снижается при уменьшении поляризации катода.

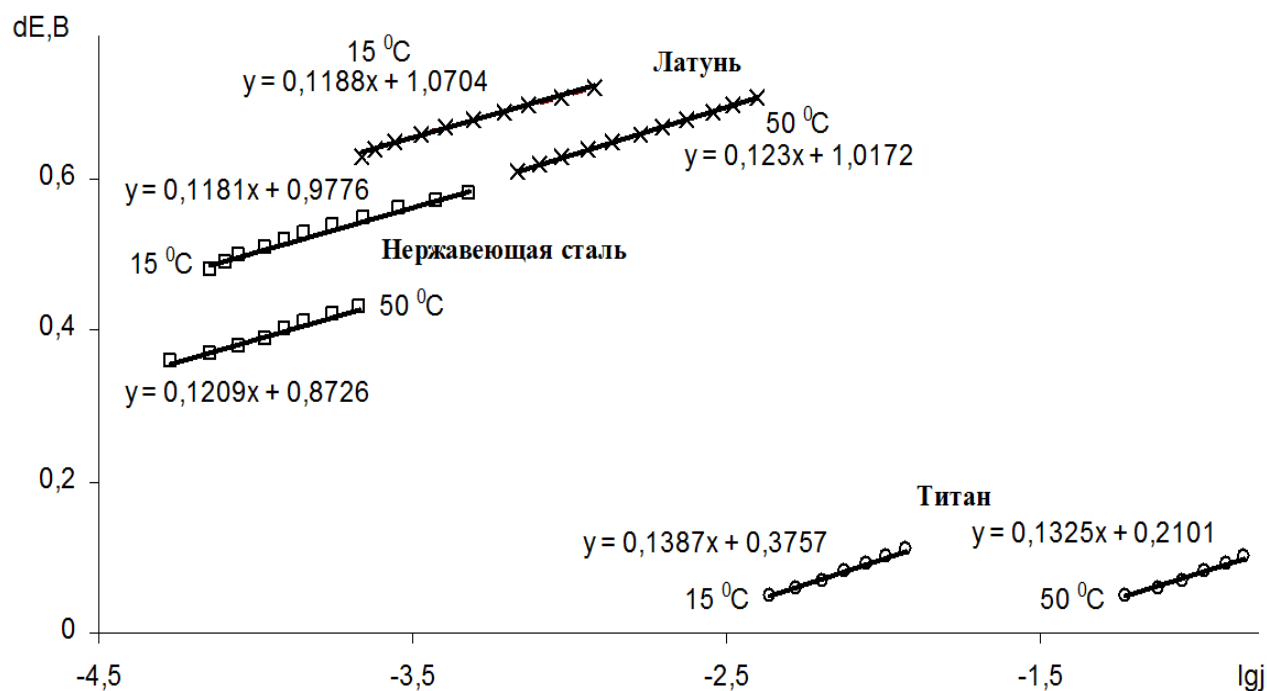


Рис. 1 – Влияние на перенапряжение выделения водорода природы материала катода в 1,0 моль/дм³ H₂SO₄ при температуре 15 °C и 50 °C

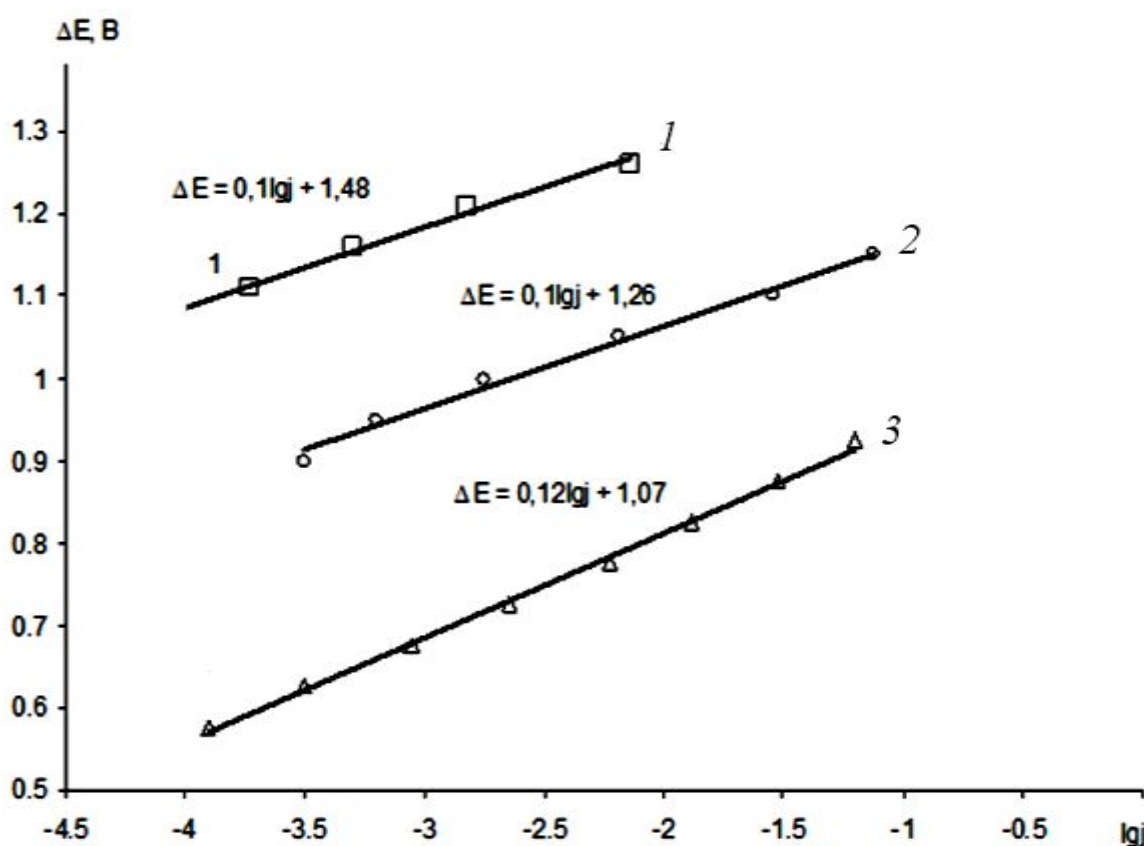


Рис. 2 – Зависимость перенапряжения выделения водорода для ниобия (НБР-0) в 1,0 моль/дм³ H₂SO₄ при температуре 25 °C (1 – чистый ниобий, 2 – ниобий, предварительно насыщенный водородом, 3 – ниобий, насыщенный водородом путем поляризации при потенциале -0,62 В, в течение 5 мин, плотность тока 0,06 А см⁻²).

Специфическое протекание процесса восстановления ионов водорода на

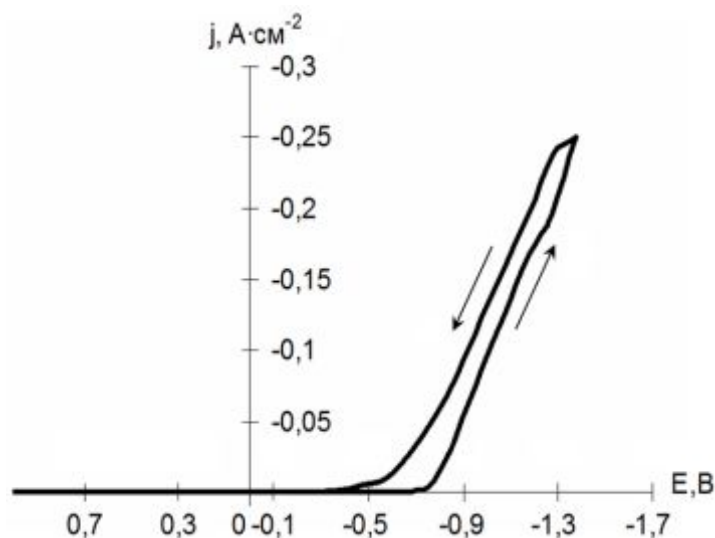


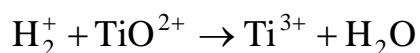
Рис. 3 – Циклическая вольтамперная зависимость для Nb, насыщенного водородом. Скорость развертки потенциала 100 мВ с^{-1} .

ниобии подчиняется механизму Фольмера-Гейеровского.

Катодная реакция Гейеровского $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}^+ + e = \text{H}_{2\text{адс}}$ протекает на поверхности, почти полностью занятой атомами водорода. Возникающие при этом свободные места тотчас же занимаются атомами водорода благодаря обратимости реакции Фольмера. Образование молекулы водорода осуществляется за счет эстафетного механизма передачи электрона по цепи ас-

социированными ионами H_2^+ . Возникновение H_2^+ происходит путем ассоциации на поверхности катода протонированного водорода с адсорбированной молекулой водорода.

Энергия восстановления водорода $3,7652 \cdot 10^{-19}$ Дж или 2,35 эВ. Срoдство к электрону атома водорода равно $E = 0,754$ эВ, а электроотрицательность атома водорода по Л. Полингу составляет 2,20 [6, 7]. Участие иона H_2^+ , с точки зрения эстафетного механизма, может быть представлено следующей схемой:



Следует обратить внимание, что на образование H_2^+ приходится небольшие количества энергии от 2,80 до 3,04 эВ. При этом следует учитывать, что важную роль в образовании указанных молекул водорода играет электростатическое притяжение протона к атомарному водороду.

Одним из доказательств в пользу эстафетного механизма процесса восстановления являются исследования систем № 1 и № 2, с использованием наложенного импульсного тока с частотой 50 и 100 Гц на постоянный ток. Ус-

тановлено, что в системе № 2 перенапряжение выделения водорода выше, нежели в системе № 1 на 0,03 В при 25 °С и на 0,05 В при 60 °С. В данном случае, следует принять версию о возникших нарушениях в цепи ионов при передаче электрона титанилсульфату.

Основываясь на эстафетной схеме процесса восстановления в кислых растворах, можно утверждать, что электрохимическое восстановление ионов H^+ и TiO^{2+} не может осуществляться без выделения молекулярного водорода; доминирующим восстановителем при электролизе является H_2^+ . С целью увеличения выхода по току процесса восстановления необходимо максимально увеличить конвективную диффузию. На лабораторной установке были получены зависимости напряжения электролиза для различных материалов анода и катода и состава электролита (рис. 4).

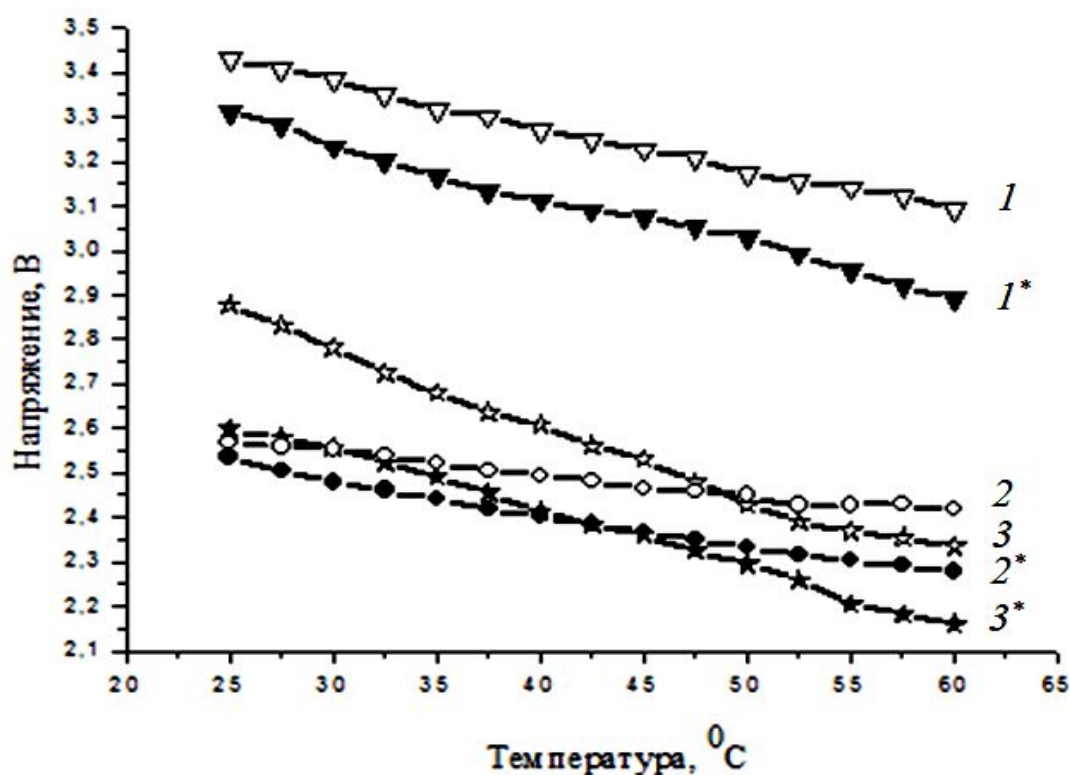


Рис. 4 – Напряжение на лабораторном электролизере в зависимости от температуры при плотности тока 3,5 А/дм². Материал катода: 1, 1* – Pb; 2, 2* – Nb; 3, 3* – AISI 304. Материал анода: 1, 1* – Pb; 2, 2*, 3, 3* – MnO₂. Электролит: 1, 2, 3 – № 1, 1*, 2*, 3* – № 2.

Составы электролита и концентрации компонентов соответствуют технологическим растворам производства диоксида титана. Поэтому исследования систем, представленных на рис. 4 являются важными, особенно при использовании в качестве катода: ниобия 2, 2* и легированной стали 3, 3*. Сле-

довательно, они рекомендуются для проведения электролиза в растворах серной кислоты, т.к. имеют самые низкие потенциалы перенапряжения выделения водорода, по сравнению с катодом из свинца 1, 1*. Из рис. 4 видно, что кривые, полученные в системах № 1, характеризуют более высокий на-пряжение электролиза, чем в системах № 2. Это, по-видимому, связано с механизмом передачи электрона от катода через водород к акцептору титанил-иона.

Выводы.

Показана возможность интенсификации процессов электролиза в производстве пигментного диоксида титана за счет действия постоянных внешних магнитных полей, направленных перпендикулярно движению заряженных частиц электролита.

Установлено, что специфическое протекание процесса восстановления ионов водорода на титане подчиняется механизму Фольмера–Гейеровского.

Выявлены закономерности выбора материалов для катода с низкими потенциалами перенапряжения по водороду. Предложена схема эстафетного механизма процесса восстановления в сернокислотных растворах ионов водорода и титанила.

Список литературы: 1. Парфенов О.Г. Проблемы современной технологии титана / О.Г. Парфенов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 279 с. 2. А.с. 905199 СССР МКИ³ С 01. G23/00. Способ получения раствора сульфата трехвалентного титана / В.А. Иоффе, В.А. Тюсуин, С.Я. Корниловских, С.И. Лукишина, Р.И. Садиков (СССР). – № 2895960/23-26; заявл. 20.03.80; опубл. 15.02.82, Бюл. №6. 3. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. / Под ред. Р. Брауэр; [пер. с нем. канд. хим. наук Н. А. Добрыниной, канд. хим. наук Г. Н. Мазо]. – М.: Мир, 1986. – Т. 4. – 1985. – 447 с. 4. Федоренко А.А. Дискриминация материалов катодов и анодов для электрохимического синтеза сульфата титана (III) / А.А. Федоренко // Ученые записки ТНУ. – 2011. – Т. 25, № 3 – С. 316 – 325.. 5. Соловьев И.В. Курс общей физики: в 3 т. / И.В. Соловьев. – М.: Наука, 1988. – Т.2. Электричество и магнетизм. Волны. Оптика. – 1988. – 240 с. 6. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія / Л.І. Антропов. – К.: Либідь, 1993. – 544 с. 7. Фрумкин А.Н. Перенапряжение водовода. Избранные труды. / А.Н. Фрумкин. – М.: Наука, 1982. – 496 с.

Поступила в редколлегию 11.11.13

УДК 544.634-039.6+653.3

Актуальные вопросы электрохимического восстановления ионов металлов в растворах серной кислоты / А.О. ФЕДОРЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 168 – 175. – Бібліогр.: 7 назв.

Досліджено кінетику катодного процесу при електролізі розчинів сірчаної кислоти, що містять титанілсульфат. Розглянуто естафетний механізм відновлення іонів водню на ниобиевая катоді в умовах високого ступеня заповнення поверхні катода адсорбованим воднем.

Ключові слова: ніобій, перенапруга, естафетний механізм; титану (III) сульфат.

The kinetics of the cathode process in the electrolysis of sulphuric acid solution containing titanyl sulphate. Considered relay mechanism recovery of hydrogen ions on the cathode niobium in high degree of filling of the cathode surface adsorbed hydrogen.

Keywords: niobium, overvoltage relay mechanism, titanium (III) sulphate.

УДК 665.1.09

М.С. ЮРЬЕВА, асп., НТУ «ХПІ»

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛИПИДЫ В СОВРЕМЕННОМ ПИТАНИИ

В статье выполнен анализ современного состояния проблемы структурирования триацилглицеринов. Рассмотрена структура и свойства разнообразных заменителей жира, а также их влияние на организм человека. Также рассмотрены новые продукты-жирозаменители Salatrim и Olestra, как и возможности их использования в производстве продуктов питания. Проанализирована целесообразность использования ферментов при структурировании триацилглицеринов.

Ключевые слова: структурированные триацилглицерины, продукты-жирозаменители, применение ферментов, жирнокислотный состав, среднецепочечные триацилглицерины

Вступление. Для новых структурированных продуктов, также описываемых понятиями «структурированные продукты питания» («Designer foods»), «продукты лечебного питания» («Nutraceuticals»), а также «продукты для здоровья» («Health foods»), во многих странах нет конкретного определения. Так называемые «структурированные липиды» в широком смысле слова являются жирами, специально структурированными с целью улучшения состояния здоровья потребителей. Заданные природой триацилглицеридная структура и жирнокислотный состав жиров целенаправленно подвергаются изменениям, чтобы придать этим жирам определенные физические, биохимические и физиологические свойства.

Исследования в области питания все чаще подтверждают, что чрезмерное потребление животных жиров связано с определенными болезнями, такими как избыточный вес и сердечно-сосудистые заболевания.

© М.С. Юрьева, 2013